

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月13日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-268437

[ST.10/C]:

[JP 2002-268437]

出 願 人

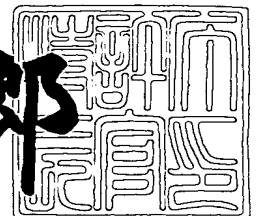
Applicant(s):

ニチアス株式会社

2003年 6月 2日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3041719

【書類名】 特許願
【整理番号】 P-42595
【提出日】 平成14年 9月13日
【あて先】 特許庁長官殿
【発明者】

【住所又は居所】 奈良県生駒郡斑鳩町竜田西 4 - 6 - 2 9

【氏名】 斎藤 浩史

【発明者】

【住所又は居所】 奈良県生駒郡斑鳩町竜田西 7 - 4 - 4 0

【氏名】 石川 建一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000110804

【氏名又は名称】 ニチアス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0002933

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガスケット用素材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 車両のエンジンに装着されるガスケット用素材であって、鋼板の片面または両面に、シリカと、酸成分と、金属または金属化合物との反応生成物からなる皮膜を介してゴム層が形成されていることを特徴とするガスケット用素材。

【請求項 2】 酸成分がリン酸、正リン酸、縮合リン酸、無水リン酸、酢酸、蟻酸、硫酸、硝酸、フッ化水素酸、フルオロ錯酸、有機酸から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載のガスケット用素材。

【請求項 3】 金属が Fe（鉄）、Zn（亜鉛）、Ni（ニッケル）、Al（アルミニウム）、Ti（チタン）、Zr（ジルコニウム）、Mg（マグネシウム）、Mn（マンガン）、Ca（カルシウム）、W（タングステン）、Ce（セリウム）、V（バナジウム）、Mo（モリブデン）、Li（リチウム）から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のガスケット用素材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、車両のエンジンに装着されるガスケット用素材に関し、特に不凍液に対する耐久性を改善したガスケット用素材に関する。

【0002】

【従来の技術】

車両のエンジンに装着されるガスケット、特にヘッドガスケット用として、ステンレス鋼板にゴム層を積層したゴムコーティングステンレス鋼板が一般的である。また、ゴム層をより強固に保持するために、ステンレス鋼板の片面または両面にクロム化合物、リン酸、シリカからなるクロメート皮膜を形成し、クロメート皮膜の上にゴム層を積層したガスケット材も広く使用されている（例えば、特許文献 1 参照）。

【特許文献1】

特開平3-227622号公報（特許請求の範囲、第3頁～第4頁）

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

このようにクロメート処理されたステンレス鋼板の上にゴム層を設けたガスケット用素材は、耐熱性や不凍液での密着性等に優れるが、近年環境に対する意識の高まりからクロメート処理液に含まれる6価クロムが、人体に直接的な悪影響を及ぼす欠点があるため、クロメート処理が敬遠される傾向にある。また、6価クロムを含む廃液は水質汚濁防止法に規定されている特別な処理を施す必要があり、クロメート処理を施したステンレス材料の廃棄物はリサイクルできないという欠点もある。更には、不凍液やオイルとの接触により、クロメート皮膜中のクロムが抽出される可能性も高い。

【0004】

上記のように、クロメート処理を施したガスケット材は環境面に大きな問題を抱えている。従って本発明は、クロメート処理を施したガスケット材と同等以上の耐熱性や密着性を有し、特に不凍液に対する密着耐久性を兼ね備え、環境面においても問題のないガスケット用素材を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、このような従来の問題点に着目してなされたもので、クロメート処理品と同等以上の物性を得るために、クロムを含有しない皮膜について鋭意検討した結果、シリカと、酸成分と、金属または金属化合物との反応生成物からなる皮膜を鋼板に形成することにより上記目的が達成されることを見出した。

【0006】

即ち、本発明のガスケット用素材は、鋼板の片面または両面に、シリカと、酸成分と、金属または金属化合物との反応生成物からなる皮膜を介してゴム層が形成されていることを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を説明する。本発明において、鋼板とゴム層との間に介在させる皮膜は、酸成分と、シリカと、金属または金属化合物とを反応させて得られる水難溶性の金属化合物である。

【0008】

本発明に使用される酸成分としては、リン酸、正リン酸、縮合リン酸、無水リン酸、酢酸、蟻酸、硫酸、硝酸、フッ化水素酸、フルオロ錯酸、有機酸などがある。これらの酸成分は、皮膜形成用の処理液の固形分中に5～50重量%の割合で配合されることが好ましい。さらに好ましくは10～30重量%である。また、これら酸成分は1種のみならず、2種以上を混合して使用することも可能である。

【0009】

本発明に使用されるシリカとしては、皮膜形成用処理液中での分散性に優れるものが好ましく、そのようなシリカとしてコロイダルシリカ、気相シリカが挙げられる。コロイダルシリカとしては、特に限定するものではないが、スノーテックスC、スノーテックスO、スノーテックスN、スノーテックスS、スノーテックスUP、スノーテックスPS-M、スノーテックスPS-L、スノーテックス20、スノーテックス30、スノーテックス40（何れも日産化学工業（株）製）、などを市場から入手することができる。気相シリカとしては、特に限定するものではないが、アエロジル50、アエロジル130、アエロジル200、アエロジル300、アエロジル380、アエロジルTT600、アエロジルMOX80、アエロジルMOX170（何れも日本アエロジル（株）製）、などを市場から入手することができる。これらのシリカは、形成皮膜中に10～60重量%の割合で配合されることが好ましい。さらに好ましくは30～50重量%である。

【0010】

本発明で使用される金属としては、Fe（鉄）、Zn（亜鉛）、Ni（ニッケル）、Al（アルミニウム）、Ti（チタン）、Zr（ジルコニウム）、Mg（マグネシウム）、Mn（マンガン）、Ca（カルシウム）、W（タングステン）、Ce（セリウム）、V（バナジウム）、Mo（モリブデン）、Li（リチウム）などがある。また、金属化合物としては、これら金属の酸化物、水酸化物また

はフッ化物などがある。これら金属または金属化合物は、単独でも、複数を混合して使用してもよく、その配合量は皮膜形成用の処理液中の固形分中に1～30重量%が好ましい。さらに好ましくは5～20重量%である。尚、金属化合物の場合は、金属元素量に換算した値とする。

【0011】

鋼板上に皮膜を形成するには、上記のシリカと、酸成分と、金属または金属化合物とを所定量秤量し、適当な溶剤、例えば水に分散もしくは溶解させた処理液を、ロールコーターなどの公知の塗布手段を用いて鋼板の片面または両面に塗布し、塗膜を150～250℃程度の温度にて乾燥すれば良い。この加熱乾燥の間にシリカ、酸成分、金属または金属化合物が反応して水難溶性の金属化合物が生成し、これが皮膜となる。尚、皮膜量は制限されるものではないが、実用上50～500mg/m²程度が適当である。

【0012】

尚、本発明において、鋼板は特に限定されず、ステンレス（フェライト系／マルテンサイト系／オーステナイト系ステンレス）、鉄、アルミニウムなどを使用することが出来る。

【0013】

そして、上記の皮膜の上に、ゴム層を形成して本発明のガスケット用素材が完成する。ゴム層を形成するゴムは公知のもので構わないが、耐熱性や耐薬品性に優れるNBR、フッ素ゴム、シリコンゴム、アクリロブタジエンゴム、HNBR、EPDMなどが好適である。また、ゴム層の形成には、ゴム材料を適当な溶剤に溶解させたゴム液またはラテックスを、スキマコーターやロールコーターなどで20～130μmの厚さに塗布し、塗膜を150～250℃で加硫接着させればよい。

【0014】

また、必要に応じて、ゴム層と皮膜との間に、プライマー層（例えば、ニトリルゴムコンパウンドとフェノール樹脂との接着剤）を介在させてもよい。

【0015】

【実施例】

以下に本発明を、実施例および比較例を挙げて更に詳しく説明する。但し、これらの実施例は本発明の説明のために記載するものであり、本発明を限定するものではない。

【 0 0 1 6 】

(試料の作製)

ステンレス鋼板の両面に、ロールコーターで表 1 に示す配合にて混合した皮膜形成用処理液を塗布し、塗膜を 1 8 0 ° C で乾燥させ皮膜を形成した。尚、皮膜量については表 2 に示す。次いで、皮膜の上にニトリルゴムコンパウンドとフェノール樹脂で構成された接着剤を塗布して熱処理を行い、皮膜上にプライマー層を形成した。また、このプライマー層を形成しない試料も作製した（実施例 5）。そして、その上（プライマー層または皮膜）に、ニトリルゴムを溶剤で溶かした液をロールコーターにて塗布し、1 8 0 ° C で 1 0 分間加硫接着させてゴム層を形成して試料とした。

【 0 0 1 7 】

(評価方法)

1. 不凍液に対する耐久性

自動車ラジエター用クーラント液（トヨタ純正ロングライフクーラント）の液面に対して垂直となるように、上記で作製した試料をその半分の位置まで浸漬（半浸漬）し、液温 1 2 0 ° C で 5 0 0 時間放置した。そして、クーラント液から試料を取り出し、未浸漬部及び浸漬部について描画試験を行った。また碁盤目テープ剥離試験を行った。各試験方法及び評価基準は以下のとおりである。

【 0 0 1 8 】

1 - 1. 描画試験

J I S - K 6 8 9 4 に規定される描画試験機を用い、試料表面に半径 4 . 5 m m の螺旋を 2 5 回描き、下記の基準にて評価した。結果を、表 2 の「不凍液に対する耐久性」の「半浸漬未浸漬部」及び「半浸漬浸漬部」の各欄に示す。

・ 評価基準

5 点：ゴム層が完全に残存している

4 点：ゴム層が一部脱落している

3点：ゴム層の約半分が脱落している

2点：ゴム層がわずかに残存している

1点：ゴム層が完全に脱落している

【0019】

1-2. 碁盤目テープ剥離試験

JIS-K5400に準拠し、下記に示す手順にて行った。

- (1) 試料表面に隙間間隔2mmの碁盤目状の切り傷を付け、碁盤目が100個できるようにする。
- (2) 碁盤目の上に粘着テープを張り付け、消しゴムで擦って粘着テープを完全に付着させる。
- (3) テープ付着1～2分後に、粘着テープの一方の端を持ち、試料表面に対して垂直方向に瞬間的に引き剥がす。
- (4) 引き剥がした後の試料表面を観察し、残存する碁盤目の数を数える。

結果を、表2の「不凍液に対する耐久性」の「全浸漬」の欄に示す。

【0020】

2. 耐熱密着性

作製した試料を200℃で500時間加熱放置し、その後、上記と同様の碁盤目テープ剥離試験を行った。結果を表2の「耐熱性」の欄に示した。

【0021】

【表1】

表1 実施例および比較例に用いた皮膜形成用処理液の組成

	金属		シリカ		酸成分		水
	種類 ^{*1)}	含有率 ^{*2)}	種類	含有率	種類	含有率	
実施例1	アルミニウム	10%	コロイダルシリカ ^{*3)}	40%	りん酸	30%	20%
実施例2	ニッケル	4%	コロイダルシリカ	40%	りん酸	20%	10%
	ジルコニウム	16%			フッ酸	10%	
実施例3	タンクステン	3%	気相シリカ ^{*4)}	30%	りん酸	20%	30%
	チタン	7%			酢酸	10%	
実施例4	アルミニウム	3%	気相シリカ	40%	りん酸	30%	22%
	チタン	5%					
実施例5	チタン	5%	気相シリカ	30%	りん酸	20%	20%
	ジルコニウム	5%			酢酸	20%	
比較例1	ニッケル	6%	なし	0%	りん酸	40%	54%
比較例2	アルミニウム	10%	気相シリカ	20%	なし	0%	70%
比較例3	なし	0%	気相シリカ	10%	なし	0%	90%
比較例4	クロメート液						

註1): 金属はいずれも水酸化物、酸化物またはフッ化物として配合した。

註2): 含有率は、固形分中の化合物の重量%を表す。

註3): コロイダルシリカは、日産化学工業(株)製「スノーテックスO(固形分20重量%)」を使用した。

註4): 気相シリカは、日本アエロジル(株)製「アエロジル300(シリカ粉末)」を使用した。

【0022】

【表 2】

表 2 試験結果	皮膜量 (mg/m ²)	不凍液に対する耐久性			耐熱性
		全浸漬	半浸漬未浸漬部	半浸漬浸漬部	
実施例 1	300	100/100	5	5	100/100
実施例 2	200	100/100	5	5	100/100
実施例 3	100	100/100	5	5	100/100
実施例 4	400	100/100	5	5	100/100
実施例 5 *1)	500	100/100	5	5	100/100
比較例 1	100	0/100	2	1	10/100
比較例 2	300	70/100	1	2	40/100
比較例 3	400	50/100	2	2	30/100
比較例 4	Cr : 70	100/100	5	5	100/100

註 1) : プライマー層を介在せずにゴム層を形成した。

【0023】

表 2 に示すように、本発明を満足するシリカと、酸成分と、金属または金属化合物との反応で形成された水難溶性金属化合物の皮膜を設けた実施例 1～5 は、何れもクロメート処理を行った比較例 4 と同等の良好な評価結果が得られている。しかし、本発明を満足しない皮膜を設けた比較例 1～3 は著しく性能が劣って

いる。

【 0 0 2 4 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のガスケット用素材は、人体に有害なクロメート処理を施さずに、優れた不凍液に対する密着性や耐熱性が得られるため、環境保全やリサイクル性などの社会問題に対する対策案としても、極めて有効でかつ実用上の効果も大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 クロメート処理を施したガスケット材と同等以上の耐熱性や密着性を有し、特に不凍液に対する密着耐久性を兼ね備え、環境面においても問題のないガスケット用素材を提供する。

【解決手段】 車両のエンジンに装着されるガスケット用素材であって、鋼板の片面または両面に、シリカと、酸成分と、金属または金属化合物との反応生成物からなる皮膜を介してゴム層が形成されていることを特徴とするガスケット用素材。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000110804]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝大門1丁目1番26号

氏 名 ニチアス株式会社